



DEMANDE INTERNATIONALE PUBLIÉE EN VERTU DU TRAITE DE COOPERATION EN MATIÈRE DE BREVETS (PCT)

(51) Classification internationale des brevets ⁶ : A61K 7/42	A1	(11) Numéro de publication internationale: WO 96/28136 (43) Date de publication internationale: 19 septembre 1996 (19.09.96)
(21) Numéro de la demande internationale: PCT/FR96/00393 (22) Date de dépôt international: 14 mars 1996 (14.03.96) (30) Données relatives à la priorité: 95/02997 15 mars 1995 (15.03.95) FR (71) Déposant (pour tous les Etats désignés sauf US): PIERRE FABRE DERMO-COSMETIQUE [FR/FR]; 45, place Abel-Gance, F-92100 Boulogne (FR). (72) Inventeurs; et (75) Inventeurs/Déposants (US seulement): MSIKA, Philippe [FR/FR]; 80, rue Alfred-Duméril, F-31000 Toulouse (FR). CARRIERE, Francis [FR/FR]; Résidence la Rabaudière, Avenue Mendès-France, F-31320 Castanet-Tolosan (FR). FABRE, Jean-Pierre [FR/FR]; Clos de la Fenouille, La Caulié, F-81100 Castres (FR). BOYER, France [FR/FR]; Lotissement des Hts, 529, rue Cocagne, F-31320 Pechabou (FR). (74) Mandataire: AHNER, Francis; Cabinet Regimbeau, 26, avenue Kléber, F-75116 Paris (FR).		(81) Etats désignés: JP, US, brevet européen (AT, BE, CH, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE). Publiée <i>Avec rapport de recherche internationale.</i>
(54) Title: SUNSCREEN COMPOSITIONS COMPRISING A MIXTURE OF TITANIUM AND/OR ZINC OXIDE PARTICLES, METHOD FOR PREPARING THE SAME AND USE THEREOF (54) Titre: COMPOSITIONS ECRAN-SOLAIRE COMPRENANT UN MELANGE DE PARTICULES D'OXYDE DE TITANE ET/OU DE ZINC, LEUR PROCEDE DE PREPARATION ET LEUR UTILISATION (57) Abstract A sunscreen composition containing a synergic mixture of titanium and/or zinc oxide particles, characterised in that said particles are incorporated in paste-forming oils and/or esters and/or fatty alcohols and/or ethers selected so as to provide a wetting point of the incorporated titanium oxide particles and of the incorporated zinc oxide particles lower than about 5 and a flow point of said incorporated particles lower than about 30. The invention also provides a method for preparing said composition and the use thereof for protecting the skin against ultraviolet radiation and for maintaining the monocrystalline dispersion of minerals in the formulation and on the skin. (57) Abrégé L'invention a pour objet une composition écran-solaire comprenant un mélange synergique de particules d'oxyde de titane et/ou de particules d'oxyde de zinc, caractérisée par le fait que les particules d'oxyde de zinc et les particules d'oxyde de titane sont empâtées dans des huiles et/ou esters et/ou alcools gras et/ou éthers d'empâtage sélectionnés dans le but d'obtenir: un point de mouillage des particules d'oxyde de titane empâtées et un point de mouillage des particules d'oxyde de zinc empâtées, environ inférieurs à 5, un point de fluidité des particules d'oxyde de titane empâtées et d'un point de fluidité des particules d'oxyde de zinc empâtées, environ inférieurs à 30. Elle vise également leur procédé de préparation et leur utilisation pour la protection de la peau contre les rayonnements ultraviolets et la conservation de la dispersion monocrystalline des minéraux dans la formulation et sur la peau.		

UNIQUEMENT A TITRE D'INFORMATION

Codes utilisés pour identifier les Etats parties au PCT, sur les pages de couverture des brochures publiant des demandes internationales en vertu du PCT.

AT	Arménie	GB	Royaume-Uni	MW	Malawi
AT	Autriche	GE	Géorgie	MX	Mexique
AU	Australie	GN	Guinée	NE	Niger
BB	Barbade	GR	Grèce	NL	Pays-Bas
BE	Belgique	HU	Hongrie	NO	Norvège
BF	Burkina Faso	IE	Irlande	NZ	Nouvelle-Zélande
BG	Bulgarie	IT	Italie	PL	Pologne
BJ	Bénin	JP	Japon	PT	Portugal
BR	Brésil	KE	Kenya	RO	Roumanie
BY	Bélarus	KG	Kirghizistan	RU	Fédération de Russie
CA	Canada	KP	République populaire démocratique de Corée	SD	Soudan
CF	République centrafricaine	KR	République de Corée	SE	Suède
CG	Congo	KZ	Kazakhstan	SG	Singapour
CH	Suisse	LI	Liechtenstein	SI	Slovénie
CI	Côte d'Ivoire	LK	Sri Lanka	SK	Slovaquie
CM	Cameroun	LR	Libéria	SN	Sénégal
CN	Chine	LT	Lituanie	SZ	Swaziland
CS	Tchécoslovaquie	LU	Luxembourg	TD	Tchad
CZ	République tchèque	LV	Lettonie	TG	Togo
DE	Allemagne	MC	Monaco	TJ	Tadjikistan
DK	Danemark	MD	République de Moldova	TT	Trinité-et-Tobago
EE	Estonie	MG	Madagascar	UA	Ukraine
ES	Espagne	ML	Mali	UG	Ouganda
FI	Finlande	MN	Mongolie	US	Etats-Unis d'Amérique
FR	France	MR	Mauritanie	UZ	Ouzbékistan
GA	Gabon			VN	Viet Nam

Compositions écran-solaire comprenant un mélange de particules d'oxyde de titane et/ou de zinc, leur procédé de préparation et leur utilisation

5 L'invention a pour objet des compositions écran-solaire à base d'oxyde de titane et/ou d'oxyde de zinc. Elle vise également leur procédé d'obtention et leur utilisation cosmétique et thérapeutique pour la protection de la peau contre tous les effets des rayonnements ultraviolets A et B.

10 Il est connu d'utiliser de l'oxyde de titane (TiO_2) et/ou de l'oxyde de zinc (ZnO) comme agents réfléchissants des rayons ultraviolets.

A titre d'exemples, les brevets EP 91 304 100, GB 87/17662 ou WO 89/01438 décrivent des compositions écran-solaire comportant de l'oxyde de titane comme agent protecteur contre les rayonnements.

15 De la même façon, les brevets EP 535 972 et WO 92/13517 décrivent des compositions écran-solaire comportant de l'oxyde de zinc comme agent protecteur contre les rayonnements.

Les brevets FR 2 591 480 et EP 833 086 décrivent, quant à eux, des compositions écran-solaire comportant une association des deux oxydes. Il
20 apparaît que cette association a un effet synergique sur la valeur de l'indice de protection solaire. Cette association se montre, par conséquent, particulièrement avantageuse pour l'obtention de compositions écran-solaire.

Cependant, les compositions ainsi obtenues pourraient encore être
25 améliorées. En effet, il serait bénéfique d'augmenter leur stabilité et surtout l'homogénéité de la dispersion des particules. On pourrait également optimiser encore leur pouvoir protecteur.

L'invention a pour but de fournir une composition écran-solaire à
base d'oxyde de titane et/ou d'oxyde de zinc, de meilleure qualité que celles
30 qui existent déjà, en ce qui concerne :

- leur stabilité dans le temps,
- l'homogénéité de leur dispersion dans la formule et sur la peau,
- la non-réagglomération des cristaux dans le temps, et
- leur pouvoir protecteur.

35 On y parvient, selon l'invention, en mettant en oeuvre des particules d'oxyde de zinc et/ou des particules d'oxyde de titane, empâtées dans des huiles et/ou esters et/ou alcools gras et/ou éthers d'empâtage sélectionnés dans le but d'obtenir :



- un point de mouillage des particules d'oxyde de titane empâtées et un point de mouillage des particules d'oxyde de zinc empâtées, environ inférieurs à 5,
- 5 - un point de fluidité des particules d'oxyde de titane empâtées et un point de fluidité des particules d'oxyde de zinc empâtées, environ inférieurs à 30.

On appelle point de mouillage, respectivement point de fluidité des particules empâtées, la quantité en poids de vaseline à ajouter à un mélange de 9 g de particules et 7 g d'huile d'empâtage, pour obtenir le mouillage complet des poudres, respectivement une pâte fluide.

On entend par empâtage des particules de TiO_2 , l'opération consistant à prédispenser, par broyage, lesdites particules dans un choix d'huiles et/ou d'esters et/ou d'alcools gras et/ou d'éthers aux qualités hyperdispersantes, de telle sorte qu'après broyage au tricylindre ou au broyeur à bille des particules et des huiles et/ou des esters et/ou des alcools gras et/ou des éthers, on obtienne une pâte blanche, stable, pouvant être incluse directement dans le processus industriel. Avec l'empâtage, on évite toute réagglomération des particules pouvant être responsable de la baisse de la photoprotection sur la peau du produit fini.

Les particules ainsi prédispensées dans ce mélange d'huiles et/ou d'esters et/ou d'alcools gras et/ou d'éthers, sans émulsionnant, passent de l'état de motte et d'agglomérat (de plus de 100 microns) à une forme monodispersée et monocristalline idéale (15 à 30 nm).

En ce qui concerne le TiO_2 , cette pâte prête à l'emploi pour le processus industriel est différente des poudres d'oxyde de titane et des suspensions commerciales telles que le TioVeil (Tioxyde) : la pâte blanche est obtenue sans adjonction de composés annexes tensio-actifs et de composés organiques.

L'empâtage des particules de ZnO est de même nature que celle de TiO_2 .

On pourra aussi mettre en oeuvre des particules d'oxyde de zinc, telles que par exemple celles de type Spectraveil, commercialisées par Tioxyde, sans jamais l'associer au TIOVEIL (TIOXYDE), suspension d'oxyde de titane aciculaire.

L'association des deux oxydes empâtés dans des huiles et/ou des esters et/ou des alcools gras et/ou des éthers conformément à l'invention conduit à un effet synergique sur l'indice de protection alors que la même association sans empâtage ne donne pas lieu à cette synergie.

Avantageusement, les particules d'oxyde de titane présentent une taille inférieure ou égale à 20 ± 5 nm et les particules d'oxyde de zinc, une taille supérieure ou égale à 60 ± 5 nm.

On pourra utiliser, notamment, des cristaux de TiO_2 de type rutile, de morphologie prismatique et non aciculaires, par exemple :

- T 805, commercialisés par Degussa (traité alkyl silane), et
- MT 100T, commercialisé par Tayca (enrobé acide stéarique et hydroxyde d'aluminium).

On pourra utiliser, comme particules de ZnO , notamment des particules d'oxyde de zinc ultrafines en poudre, du type Z-côte et Z-côte HP1 (sunsmart) ou zinc neutral (H & H) ou éventuellement une suspension huileuse d'oxyde de zinc Spectravail (TIOXYDE).

De préférence, les particules d'oxyde de titane présentent une taille moyenne égale à 20 nm et les particules d'oxyde de zinc, une taille moyenne égale à 60 nm.

Selon un mode de réalisation avantageux de la présente invention, les huiles et/ou esters et/ou alcools gras et/ou éther d'empâtage sont sélectionnés dans le groupe comprenant le décyl oléate, un C_{12-15} alkyl benzoate, l'octyl dodécanol, l'octyl dodécyl néopentanoate, le glycéryl oléate et le propylène glycol, le propylène glycol dioctanoate, les triglycérides caprique/caprylique, le cétéaryl octanoate, l'octyl palmitate, l'isoarachidyl néopentanoate, le dioctyl maléate, le dicapryl'éther, ainsi que leurs mélanges.

On choisira, de préférence, d'empâter les particules d'oxyde de titane dans un mélange de décyl oléate et de C_{12-15} alkyl benzoate et les particules d'oxyde de zinc dans des triglycérides caprique/caprylique.

Par exemple, on mélangera 50 % en poids de particules de TiO_2 , 30 % en poids de Finsolv TN et 20 % en poids de Cetiol V (HENKEL).

Avantageusement, l'oxyde de titane est présent dans l'empâtage à une concentration relative en poids comprise entre 20 et 60 % et dans la formulation finale au maximum de 25 %.

Plus avantageusement encore, l'oxyde de zinc est présent dans l'empâtage à une concentration relative en poids comprise entre 20 et 60%. La quantité finale dans la formulation sera inférieure à 30 %.

Selon un autre mode préférentiel de réalisation de la composition selon l'invention, celle-ci comporte en outre des particules d'oxyde de fer pigmentaire de taille égale à 1 à 10 μm ou sous forme nanomisée type Nassy



Cat de LACHI Inc. (USA) < 50 nm, leur proportion relative en poids étant comprise entre 0,1 et 3 %.

5 L'adjonction d'oxyde de fer a pour effet de mettre à la teinte la formule dans les indices les plus élevés (IP 30; 40; 50), en apportant de la couleur jaune et rouge afin de rendre transparent le produit étalé sur la peau et de ne pas avoir de blancheur incompatible avec l'utilisation ainsi que de protéger fortement dans les I.R. notamment.

Le procédé de fabrication d'une composition écran-solaire selon l'invention comporte une étape préliminaire consistant à :

- 10 - empâter des particules d'oxyde de titane dans au moins une huile et/ou un ester et/ou un alcool gras et/ou un éther d'empâtage, afin d'obtenir des particules d'oxyde de titane empâtées, et/ou
- empâter des particules d'oxyde de zinc dans au moins une huile et/ou un ester et/ou un alcool gras et/ou un éther d'empâtage afin d'obtenir des
- 15 particules d'oxyde de zinc empâtées, éventuellement
- mélanger les particules d'oxyde de titane empâtées et les particules d'oxyde de zinc empâtées, afin d'obtenir une pâte destinée à être incorporée dans ladite composition.

20 Pour obtenir les particules d'oxyde de titane empâtées, on pourra, par exemple, utiliser des particules sèches d'oxyde de titane, les incorporer dans une huile et/ou un ester et/ou un alcool gras et/ou un éther, mélanger l'ensemble grossièrement et passer le tout une à trois fois au broyeur cylindrique. Les particules d'oxyde de titane empâtées se présentent, dans ce cas, sous la forme d'une pâte blanche, homogène et

25 brillante.

Pour obtenir les particules d'oxyde de zinc empâtées, on pourra procéder de manière analogue.

Selon un mode de mise en oeuvre préférentiel du procédé selon l'invention, l'huile et/ou l'ester et/ou l'alcool gras et/ou l'éther

30 d'empâtage des particules d'oxyde de titane et l'huile et/ou l'ester et/ou l'alcool gras et/ou l'éther d'empâtage des particules d'oxyde de zinc sont sélectionnés indépendamment l'un de l'autre, afin d'obtenir :

- un point de mouillage des particules d'oxyde de titane empâtées et un point de mouillage des particules d'oxyde de zinc empâtées environ

35 inférieurs à 5, et

- un point de fluidité des particules d'oxyde de titane empâtées et un point de fluidité des particules d'oxyde de zinc empâtées environ inférieurs à 30.



Avantageusement, la composition se présente sous la forme d'une émulsion eau dans huile, en particulier une émulsion eau dans l'huile à base de silicone.

On pourra ajouter des dérivés gélifiants d'origine minérale du groupe des Montmorillonites du type Bentone (38;34) (Quarternium 14, 18 Hectorite) ou d'aérosil (Degussa par exemple Aérosil R 972), qui judicieusement introduits lors du processus industriel permettent d'optimiser la stabilité du produit. De plus, ils potentialisent fortement la protection solaire dans les indices de protection les plus forts et stabilisent l'indice de protection au cours du temps.

La composition selon l'invention est introduite dans un véhicule. Il agit comme diluant dispersant, transporteur de matériaux photoprotecteurs (oxydes métalliques + gélifiants minéraux) relatés ci-dessus et il doit faciliter leur distribution sur la peau humaine en respectant la dispersion monocristalline.

Ce véhicule est ici, essentiellement, à phase lipophile continue, émulsion ou excipient anhydre.

La composition selon l'invention peut se présenter sous forme de suspension ou de dispersion dans des solvants ou des corps gras, sous forme d'émulsion telle qu'une crème ou un lait, sous forme d'une pommade, d'un gel, d'un composé solide anhydre ou non, ou être conditionnée en aérosol et se présenter sous forme de mousse.

Elle peut contenir les adjuvants usuels dans ce type de composition, tels que des épaississants, des adoucissants, des produits hydratants, des tensio-actifs, des conservateurs, des séquestrants, des anti-oxydants, des anti-mousses, des huiles, des cires, de la lanoline, des parfums, des propulseurs, des colorants, des vitamines ou tout autre ingrédient habituellement utilisé.

Dans le cas d'une composition conditionnée en aérosol, on utilise des propulseurs classiques tels que les alcanes, les fluoro-alcanes et les chlorofluoroalcanes, le diméthyl éther ou l'oxyde nitreux.

Parmi les principaux adjuvants pouvant être présents dans les compositions de l'invention, on peut citer les solvants tels que l'eau, les monoalcools ou les polyols inférieurs contenant 1 à 6 atomes de carbone ou leurs mélanges, les monoalcools ou polyols, l'éthanol, l'isopropanol, le propylèneglycol, la glycérine et le sorbitol; on peut également citer les corps gras tels que les huiles ou cires minérales, animales, végétales ou



synthétiques, les acides gras, les esters d'acides gras tels que les triglycérides d'acide gras ayant de 6 à 12 atomes de carbone, les alcools gras, la vaseline, la paraffine, la lanoline, la lanoline hydrogénée, la lanoline acétylée, l'huile de silicone.

- 5 Mais aussi des poudres talc, terres diverses, kaolins, amidon, gommes végétales ou synthétique, nylon, smectites et dérivés, polyacrylate et dérivés, silicates de magnésium ou d'aluminium modifiés ou non, xanthane et dérivés, polymère de carboxyvinyle et dérivés ou encore des conservateurs comme les parabens par exemple, des
- 10 antioxydants comme le B.H.T. par exemple, des parfums, des masqueurs d'odeur, des extraits actifs divers, des colorants peuvent être mis en oeuvre.

- On pourra réaliser une émulsion du type eau-dans-l'huile. Elle comporte une phase aqueuse, une phase grasse et un système
- 15 émulsionnant.

- Dans ce type d'émulsion, la concentration en système émulsionnant est comprise entre 4 et 35% en poids par rapport au poids total de l'émulsion; la phase grasse est présente en des proportions comprises entre 20 et 60% en poids et la phase aqueuse en des proportions
- 20 comprises entre 20 et 70% en poids par rapport au poids total de l'émulsion. Les émulsionnants sont ceux utilisés habituellement dans ce type d'émulsion.

- La phase grasse peut également contenir des huiles de silicone solubles dans les autres huiles, tels que le diméthylpolysiloxane, le méthyl
- 25 phényl polysiloxane et les copolymères silicone-glycol, des acides gras et des alcools gras.

- En vue de favoriser la rétention des huiles, on peut également utiliser des cires telles que la cire de carnauba, la cire de candellila, la cire d'abeille, la cire microcristalline, l'ozokérite, les oléates, les myristates, les
- 30 linoléates et les stéarates de Ca, Mg et Al.

- Les émulsions du type eau-dans-l'huile peuvent se présenter sous forme de sticks. Dans ce cas, la concentration de la phase aqueuse dans l'émulsion est généralement comprise entre 5 et 70% en poids par rapport au poids total de l'émulsion.

- 35 Généralement, ces émulsions eau-dans-l'huile sont préparées en introduisant dans une cuve de fabrication la phase grasse et l'émulsifiant. On chauffe à une température de 70-75°C. On ajoute ensuite les ingrédients solubles dans l'huile puis on ajoute, en agitant, l'eau portée



préalablement à la même température, eau dans laquelle on a préalablement dissous les ingrédients hydrosolubles; on agite jusqu'à obtention d'une émulsion ayant la finesse désirée, puis on laisse refroidir à température ambiante, éventuellement sous agitation lente.

- 5 Les gels gras comprennent une huile ou cire et un épaississant tel que la silice. Les gels oléoalcooliques ou hydroalcooliques comprennent un ou plusieurs alcools ou polyols inférieurs comme l'éthanol, le propylèneglycol ou la glycérine, un épaississant tel que la silice, les
10 dérivés de cellulose, les dérivés d'acide polyacryliques, les gommes de guar, de caroube et de xanthane, en présence d'huile ou d'eau respectivement.

Les sticks et autres formes anhydres solides sont constitués de corps gras comme les cires et huiles naturelles ou synthétiques, les alcools gras, les esters d'acides gras et la lanoline.

- 15 Quant aux émulsions eau-dans-silicone, elles peuvent notamment être formulées à base :

- d'émulsionnants siliconés, issus de polymères de haut poids moléculaire,
- de polymère de diméthyl polysiloxane avec des chaînes polyoxyéthylène et/ou polyoxypropylène ayant un poids moléculaire de 10 000 à 50 000.

- 20 Le polymère de diméthyl polysiloxane est souvent dispersé dans du silicone volatil. Cette dispersion comprend, par exemple, de 1 à 20% en volume en polymère et de 80 à 99% en silicone volatil.

Parmi ces émulsionnants, on peut citer le Dow 322 5C, le Q2 5200 et leurs dérivés, par exemple.

- 25 Parmi une autre famille d'émulsionnants siliconés, les polysiloxanes polyalkyl polyéther peuvent être mis en oeuvre, par exemple le copolyolcétyl diméthicone (Abil EM 90) et ses dérivés (Abil WE 09 et Abil WS 08) (GOLDSCHMIDT), seuls ou associés à un émulsionnant eau/huile non ionique de type ester de polyglycérol.

- 30 La composition pourra comprendre, en outre, des photoprotecteurs, des anti-oxydants et antiradicalaires et des adjuvants autres.

- On citera, comme anti-oxydants et antiradicalaires par exemple : la
35 vitamine E et ses acétates, la vitamine A et ses dérivés, le β -carotène, le rétinol, la vitamine C et ses dérivés, le glutathion, le sélénium, les oligo-éléments divers, le B.H.T., le B.H.A., les flavonoïdes et polyphénols d'origine végétale par exemple, la mélanine et précurseurs d'origine humaine, végétale, animale ou biotechnologique.



On citera par ailleurs, comme adjuvants :

- toutes les huiles végétales pouvant apporter un bénéfice au niveau de la formulation solaire par absorption des UV (sésame, olive, pépins de raisin, coco...).

- 5 - tous les composés filmogènes permettant la bonne rémanence à l'eau et à la sueur du produit au cours du temps (dérivés de P.V.P., Pémulen et dérivés (Goodrich), cire de silicone, silicone rémanent à l'eau type DOW 593; Antaron (WP660; V 220); Gantrez E 542S, dérivés cellulosiques).

- 10 Les compositions conformes à l'invention peuvent être utiles en cosmétique pour la protection de la peau contre les effets des radiations solaires UV A et UV B à court ou à long terme.

Elles peuvent également être utiles pour la fabrication de médicaments destinés à être utilisés pour des traitements dermatologiques d'affections telles que la Lucite Estivale Bénigne (L.E.B.).

15 1 - Empâtage

1- Méthode

Ci-après est expliquée la manière de choisir l'huile ou l'ester ou l'alcool gras ou l'éther d'empâtage des particules d'oxyde de titane, en mesurant le point de mouillage et le point de fluidité.

- 20 On choisit plusieurs huiles ou esters ou alcool gras ou éthers d'empâtage et on évalue pour chacun d'eux ou leurs mélanges les points en question.

- 25 Pour cela, on utilise 9 g de particules d'oxyde de titane et 7 g de l'huile ou de l'ester en question. La quantité de vaseline à ajouter (x grammes) pour la détermination des points est reportée dans le tableau I ci-après.

On prendra comme référence :

- pour le point de mouillage, 15 g de vaseline,
- pour le point de fluidité, 60 g de vaseline

30



TABLEAU I

Huiles de vaseline g TiO ₂	C12-15 alkyl benzoate	octyl dodecyl neopentionate	glycéryl oléate propylène glycol	propylène glycol dioctanoate	octyl dodécanol	caprique/ caprylique triglycérade
Point de mouillage TiO ₂ Enrobé	2.63	1.73	2.63	2.38	2.24	3.91
Point de Fluidité TiO ₂ Enrobé	30.94	23.37	26.5	30.33	30.38	31.8

2 - Intérêt de l'empâtage

a) Intérêt de la dispersion huileuse mécanique et du choix de l'ester d'empâtage de TiO_2 .

- On mesure l'indice de protection solaire de compositions à base de particules de TiO_2 en fonction de la nature de l'empâtage. On mesure également le même indice de protection B + A contre les coups de soleil, pour des particules non empâtées.

TABLEAU II

10

Qualité de TiO_2	I.P.(B + A) à 5 %	I.P.(B + A) à 10 %
TiO_2 enrobé	5	10
TiO_2 empâté	5	10
huile de vaseline		
TiO_2 Empâtage 1	7	14
TiO_2 Empâtage 2	10	20

15

Empâtage 1 : octyldodécanol

- 20 Empâtage 2 : décyloléate

Ces mesures montrent l'intérêt de disperser mécaniquement le TiO_2 dans un lipide choisi. La protection est supérieure à celle procurée par des particules non enrobées.

- De plus, on observe des différences de dispersion et donc de photoprotection entre les empâtages. L'huile de vaseline est inefficace, l'alcool gras est assez efficace, le décyloléate double la photoprotection.

25

b) Intérêt de la dispersion des oxydes métalliques

- On mesure l'indice de protection de diverses compositions en fonction de l'empâtage des particules de TiO_2 et de ZnO par des empâtages différents.

30

- 12,5 % TiO_2 + 1,2 % ZnO → IP 15

non dispersé

- 12,5 % TiO_2 + 1,2 % ZnO → IP 35

dans Empâtage 1

- 35 - 12,5 % TiO_2 + 1,2 % ZnO → IP 70

dans Empâtage 2

c) Effet de la quantité des particules de TiO_2 avec Empâtage 2

On mesure à nouveau l'indice de protection des diverses compositions en fonction de la quantité des particules de TiO_2 empâtées dans le décyloléate.

- | | | |
|--|---|-------|
| - 8 % TiO_2 + 1,2 % ZnO | → | IP 30 |
| - 10 % TiO_2 + 1,2 % ZnO | → | IP 36 |
| - 12,5 % TiO_2 + 1,2 % ZnO | → | IP 70 |

d) Effet de la quantité de ZnO

On mesure une fois de plus l'indice de protection de diverses compositions en fonction de la qualité des particules de ZnO empâtées dans l'Empâtage 2

- | | | |
|---|---|---------|
| - 10,5 % TiO_2 + 1,2 % ZnO (Empâtage 2) | → | IP 36,4 |
| - 10,5 % TiO_2 + 2,4 % ZnO (Empâtage 2) | → | IP 50 |

e) Intérêt de Fe_2O_3

L'intérêt de la présence d'oxyde de fer est la mise à la teinte de la peau, des compositions fortement dosées en oxydes métalliques (TiO_2 et ZnO), afin de permettre une transparence immédiate après application sur la peau, pour les produits d'indice extrême.

Pour mesurer la teinte de la peau, on réalise un essai colorimétrique (L, a, b) après application de 2 formules avec et sans oxydes de fer, sur la peau nue.

Formule A : 10,5 % TiO_2 + 2,4 % ZnO

Formule B : 10,5 % TiO_2 + 2,4 % ZnO + mélange d'oxydes de fer à 2 %

Il apparaît que la formule B donne à la peau une couleur naturelle proche d'une peau non traitée.

f) Intérêt des minéraux gélifiants

On calcule l'indice de protection solaire d'une composition comportant un gélifiant; les résultats sont les suivants :

- | | | |
|----------------------------------|---|-------|
| Formule avec 0,3 % de Bentone 38 | → | IP 44 |
| Formule avec 0,8 % de Bentone 38 | → | IP 55 |

g) Protection UV A

La protection UV A a été calculée par la méthode de la P.P.D. ou "Permanent Pigmentation Darkening" en évaluant l'inhibition du bronzage immédiat aux UV A courts et longs, d'une peau traitée par la

formule photoprotectrice contre le bronzage d'une peau nue avec une lecture du bronzage à 2 heures.

L'irradiation se réalise avec une lampe Robertson Berger, filtrée WG 335 et UG 11.

5 h) Intérêt de l'association TiO_2 empâté et ZnO

On mesure les indices de protection de formulations comportant, soit des particules de TiO_2 seulement, soit des particules de ZnO seulement, soit un mélange des deux.

Les résultats sont reportés ci-après :

- 10 - 10 % TiO_2 en poudre → IP UV A 4
 - 2,4 % ZnO → IP UV A 2,5
 - 10 % TiO_2 empâté/décyloléate
 + 2,4 ZnO → IP UV A 10

On évalue ci-après l'effet de la quantité de chaque poudre sur l'indice de protection :

- 15 - 8 % TiO_2 /décyloléate + 1,2 % ZnO → IP UV A 6,5
 - 10 % TiO_2 /décyloléate + 1,2 % ZnO → IP UV A 8,2
 - 10 % TiO_2 /décyloléate + 2,4 % ZnO → IP UV A 10

II - Stabilité dans le temps et suivant le procédé

20 Pour mesurer la stabilité dans le temps des compositions, on procède comme suit :

On conserve à la chaleur à 40°C sur des périodes de 3 mois les formulations à base d'empâtage ou suspension de TiO_2 + ZnO . On calcule l'IP UV B + A à température ambiante, puis après 1 mois et 3 mois à 40°C.

25 Les résultats sont regroupés dans le tableau III suivant.

TABLEAU III

	T0	T1 mois 40°C	T3 mois 40°C
FR 12 15	44 ± 5	42 ± 5	-
30 FR 12 35 - LP	50 ± 5	-	49 ± 5

On observe que les compositions selon l'invention sont particulièrement stables.

On évalue ainsi la stabilité sur plusieurs années : 1 mois à 40°C équivaut à 1 an à température ambiante; l'empâtage permet de conserver

la dispersion des minéraux dans le temps.

L'invention pourra être mieux comprise à l'aide des exemples non limitatifs qui suivent et qui constituent des modes de réalisation privilégiés de la composition selon l'invention.

5 EXEMPLES

On expose dans ce qui suit des exemples de formulations de compositions écran-solaire selon l'invention. Les pourcentages sont des pourcentages en poids.

1 - Exemple de formulations

10

	DOW CORNING 3225 C	10,00 g
	DECAMETHYL CYCLOPENTASILOXANE	1 à 10 g
	PATE DE TITANE	1 à 50 g
	SPECTRAVEIL MOTG	0,1 à 20 g
15	VASELINE BLANCHE QUALITE A	1,000 g
	BENTONE 38 STERILISEE	0,1 à 2 g
	MONOSTEARATE DE GLYCEROL	0,1 à 2 g
	MONOMULS 90L12	0,1 à 2 g
	ACETATE D'ALPHA TOCOPHEROL	0,500 g
20	NaCl SUPER EPURE DESULFATE	2,000 g
	KELTROL T.F.	0,150 g
	WITCONOL APM	0,800 g
	PARAHYDROXY BENZOATES	0,600 g
	EUXYL K 400	0,100 g
25	GLYCEROL	8,000 g
	EDETATE DISODIQUE PH EU	0,200 g
	MELANGE PIGMENTAIRE 17123	2,000 g
	PARFUM	0,100 g
	AEROSIL R972 SILICE COLLOIDE	0,100 à 1 g
30	BUTYL HYDROXY TOLUENE	0,0100 g
	EAU THERMALE D'AVENE	100,00 g
	qsp	

On indique que :

- le MONOMULS 90L12 est du monolaurate de glycérol (HENKEL)
- le KELTROL T.F. est de la gomme xanthane (KELCO)
- 35 - le WITCONOL APM est du DPO 3 myrestil éther (WITCO)
- l'EUXYL K 400 est du dibromo dicyanobutane phénoxyéthanol (CALGON)
- l'EDETATE DISODIQUE PH EU est du EDTA 2 Na (BASF).

CREME SOLAIRE MINERALE

	Pourcentages
ABIL WE 09	4
ELFACOS ST 37	0,6
5 PARAFFINE LIQUIDE	1 à 10,0
TiO ₂ PATE	1 à 70
Na Cl	0,7
CONSERVATEURS	QSP
OXYDE DE ZINC ENROBE	1 à 25
10 GUAR HYDROXYPROPYLTRIMONIUM	0,7
EAU	QSP 100
BENTONE 38 - Quaternium 18	0,1 à 5
AEROSIL R 972	0,1 à 5

- ABIL WE 09 = Cétyl diméthicone Copolyol (GOLDSCHMIDT) (et)
 15 polyglycéryl 4 isostéarate (et) Hexyl laurate
 - ELFACOS ST 37 (AKZO) = PEG 22/Dodécyl glycol copolymers
 - Bentone 38 = Quaternium 18 - Hectorite (Rhéox)

CREME SOLAIRE E/H MINERALE ± ORGANIQUE

	Pourcentages
20 HOSTERACIN W/O	10 à 15
PATE DE TiO ₂	1 à 70
ANTARON WP 660	0,1 à 3
ZnO ENROBE ET EMPATE A 50 %	1 à 50
CONSERVATEURS	QSP
25 CINNAMATE	0 à 10
DIBENZOYLMETHANE	0 à 4
EAU	QSP 100
GAMMA ORYZANOL	0,2
BENTONE 38	0,1 à 5
30 AEROSIL R 972	0,1 à 6

HOSTERACIN W/O (HOESCHT) : polyglycéryl 2 sesquiosostéarate (et) cire d'abeilles (et) Al minéral (et) stéarate de magnésium (et) stéarate d'aluminium.

ANTARON WP 660 (I.S.P.) : Polyvinylpyrrolidone Tricantanyl

CREME SOLAIRE EXTREME MINERALE ET ORGANIQUE

		Pourcentages
	DOW 3225 C	5 à 15
	Pâte de TiO ₂ dans FINSOLV TN et CETIOL VA50%	0,1 à 60
5	ZnO ENROBE EN POUDRE	0,1 à 25
	CINNAMATE	0 à 10
	DIBENZOMETHANE	0 à 4
	MONOMULS 90 L 12	0,1 à 2
	MONOSTEARATE DE GLYCEROL	0,1 à 2
10	OZOKERITE	0,1 à 3
	ACETATE DE TOCOPHEROL (Vitamine E)	0,1 à 1
	WITCONOL APM	0,1 à 1
	CONSERVATEUR	QSP
	GLYCEROL	1 à 10
15	MELANGE D'OXYDE DE FER	0,1 à 5
	SILICE COLLOIDALE	0,1 à 5
	MONTMORILLONITE	0,1 à 5
	EAU	QSP 100

- MONOMULS 90 L 12 : monolaurate de glycérol (HENKEL)
- 20 - WITCONOL APM : PPB3 - éther de myristel (WITCO)
- DOW 3225C : cyclométhicone et diméthicone copolyol

CREME SOLAIRE E/SILICONE

		Pourcentages
	ABIL EM 90	1 à 5
25	ABIL WAX 9801	0,2 à 6
	DOW 345	0,1 à 10
	TiO ₂ EMPATE A 30%	0,1 à 70
	ZnO ENROBE POUDRE	0,1 à 25
	EAU	QSP 100
30	NaCl	0,1 à 3

ABIL EM 90 : cétyl diméthicone copolyol (GOLDSCHMIDT)

ABIL WAX 9801 : cétyl diméthicone (GOLDSCHMIDT)

DOW 345 : cyclométhicone (DOW CORNING)

CREME SOLAIRE E/H

	Pourcentages
ISOLAN GI 34	1 à 10
5 TiO ₂ EMPATE A 50%	1 à 60
ZnO EN SUSPENSION A 60%	1 à 50
DOW 345	1 à 10
VASELINE BLANCHE	1 à 10
EAU	QSP 100
10 GLYCEROL	1 à 10
NaCl	0,1 à 2

ISOLAN GI 34 (GOLDSCHMIDT) : Polyglycéryl 4 - isostéarate.

15

LAIT E/HUILE SILICONE

	Pourcentages
Q2 5200	5 à 15
DOW 345	1 à 10
20 TiO ₂ EMPATE A 20% DANS LE CETIOL V	1 à 80
ZnO ENROBE EN POUDRE	1 à 25
CINNAMATE	0 à 40
DIBENZOYL METHANE	0 à 4
ANTORAN V 220 PVP copolymère	0,1 à 3
25 CIRE D'ABEILLE	1 à 4
EAU	QSP 100
PARFUM	0,1 à 1
CONSERVATEURS	QSP

30 Q2 5200 (DOW CORNING) : laurylméthicone copolyol.

CREME SOLAIRE E/H SILICONE COMPACT

		Pourcentages
5	ABIL WE 09	0,5 à 5
	EAU	1
	CIRE DE CARNAUBA	1 à 10
	LANOLINE HYDROGENEE	1 à 10
	ACETOXYSTEARATE	1 à 10
10	TiO ₂ EMPATE à 50% dans le FINSOLV TN et le CETIOL V	1 à 70
	ZnO ENROBE	1 à 25
	BENZYLIDENE CAMPHRE	0 à 8
	DIBENZOYL METHANE	0 à 4
	BUTYL HYDROXY TOLUENE	1
15	OXYDE DE FER ENROBE	0 à 2
	BENTONE 34	0,1 à 5
	AEROSIL	0,1 à 5

20) ABIL WE 09 : cétyl diméthicone copolyol (et) polyglycéril 4 isostéarate (et)
hexyl laurate (GILDSCHMIDT).

25

30

LAIT SOLAIRE PROTECTION EXTREME MINERAL

		Pourcentages
5	DOW 3225 C	5 à 15
	DECAMETHYL CYCLO PENTASILOXANE	1 à 10
	PATE DE TITANE A 45% DANS LE MIGLYOL 812	1 à 70
	SPECTRAVEIL MOTG	0,1 à 20
	BENTONE 38	0,1 à 5
10	MONOSTEARATE DE GLYCEROL	0,1 à 2
	ACETATE TOCOPHEROL	0,1 à 1
	NaCl	2
	CONSERVATEUR	QSP
	GLYCEROL	1 à 10
15	EDTA	0,1 à 0,2
	MELANGE D'OXYDE DE FER	0,1 à 5
	PARFUM	
	SILICE COLLOIDALE	0,1 à 5
	BENTONE 38	0,1 à 5
	EAU MINERALE OU DEMINERALISEE	QSP 100

20

CREME SOLAIRE MINERALE + ORGANIQUE

	Pourcentages	
25	ABIL WE 09	3
	TiO ₂ PATE	1 à 70
	ZnO ENROBE	1 à 25
	CINNAMATE	0,1 à 10
	DIBENZOYL METHANE	0,1 à 4
30	OZOKERITE	1
	CONSERVATEURS	QSP
	EAU	QSP 100
	BENTONE 34- Quaternarium 18 bentonite (...)	0,1 à 5
	AEROBIL R 972	0,1 à 5

COMPACT ANHYDRE PROTECTEUR ET CORRECTEUR DE TEINT

	Pourcentages
5	TiO ₂ EMPATE à 50% (dans le tridécyl stéarate et néopentyl glycol, caprate et dicaprylate et tridécyl trimellitate)
	1 à 70
	ZnO ENROBE ET EMPATE A 50%
	1 à 50
	CINNAMATE
	0 à 10
	DIBENZOYL METHANE
	0 à 4
10	OXYDE DE FER
	12,7
	NEOPENTANOATE D'ISOSTEARYL
	5
	CARNAUBA
	2
	ULTRAMARINE
	1
	OZOKERITE
	1
15	CONSERVATEURS
	QSP
	BENTONE 38 - Quaternarium 18 - Hectocrite
	0,1 à 5
	AEROSIL R 972
	0,1 à 5

STICK ECRAN TOTAL

20

	Pourcentages
	ACETATE DE TOCOPHEROL
	0,5
	CINNAMATE
	0 à 10
	DIBENZOYL METHANE
	0 à 14
25	TiO ₂ EMPATE à 40% dans FINSOLV TN
	1 à 70
	ZnO enrobé et empâté dans FINSOLV TN à 50%
	1 à 50
	ACETOXYSTEARATE D'ETHYLHEXYL
	1 à 6
	CARNAUBA
	1 à 15
30	BUTYL HYDROXY TOLUENE
	0,01
	PARFUM
	0,1 à 2
	BENTONE 38
	0,1 à 5
	AEROSIL R 972
	0,1 à 5

REVENDICATIONS

1. Composition écran-solaire comprenant un mélange synergique de particules d'oxyde de titane et/ou de particules d'oxyde de zinc, caractérisée par le fait que les particules d'oxyde de zinc et les particules d'oxyde de titane sont empâtées dans des huiles et/ou esters et/ou alcools gras et/ou éthers d'empâtage sélectionnés dans le but d'obtenir :

- un point de mouillage des particules d'oxyde de titane empâtées et un point de mouillage des particules d'oxyde de zinc empâtées, environ inférieurs à 5,
- un point de fluidité des particules d'oxyde de titane empâtées et d'un point de fluidité des particules d'oxyde de zinc empâtées, environ inférieurs à 30.

2. Composition écran-solaire selon la revendication 1, caractérisée par le fait que les particules d'oxyde de titane présentent une taille inférieure ou égale à 20 ± 5 nm et les particules d'oxyde de zinc, une taille supérieure ou égale à 60 ± 5 nm.

3. Composition écran-solaire selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée par le fait que les particules d'oxyde de titane présentent une taille moyenne égale à 20 nm et les particules d'oxyde de zinc, une taille moyenne égale à 60 nm.

4. Composition écran-solaire selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée par le fait que les huiles et/ou esters et/ou alcools gras et/ou éthers d'empâtage sont sélectionnés dans le groupe comprenant le décyl oléate, un C₁₂₋₁₅ alkyl benzoate, l'octyl dodécanol, l'octyl dodécyl néopentanoate, le glycéryl oléate, le propylène glycol, le propylène glycol dioctanoate, les triglycérides caprique/caprylique, le cétéaryl octanoate, l'octyl palmitate, l'isoarachidyl néopentanoate, le dioctyl maléate, le dicapryléther, ainsi que leurs mélanges.

5. Composition écran-solaire selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée par le fait que l'huile et/ou l'ester et/ou l'alcool gras et/ou l'éther d'empâtage des particules d'oxyde de titane est constitué par un mélange de décyl oléate et d'un C₁₂₋₁₅ alkyl benzoate et l'huile et/ou l'ester et/ou l'alcool gras et/ou l'éther d'empâtage des particules d'oxyde de zinc comprend des triglycérides

caprique/caprylique par exemple.

6. Composition écran-solaire selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée par le fait que l'oxyde de titane est présent à une concentration relative en poids comprise entre 20 et 60% dans l'empâtage et au maximum 25 % dans le produit fini.

7. Composition écran-solaire selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée par le fait que l'oxyde de zinc est présent à une concentration relative en poids comprise entre 20 et 60 % dans l'empâtage et au maximum 30 % dans le produit fini.

8. Composition écran-solaire selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée par le fait qu'elle comporte en outre des particules d'oxyde de fer de taille moyenne égale à 1 à 10 μm , leur proportion relative en poids étant comprise entre 0,1 et 3 %.

9. Procédé de fabrication d'une composition écran-solaire selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé par le fait qu'il comporte une étape préliminaire consistant à :

- empâter des particules d'oxyde de titane dans au moins une huile et/ou un ester et/ou un alcool gras et/ou un éther d'empâtage, afin d'obtenir des particules d'oxyde de titane empâtées, et/ou
- empâter des particules d'oxyde de zinc dans une au moins une huile et/ou un ester et/ou un alcool gras et/ou un éther d'empâtage, afin d'obtenir des particules d'oxyde de zinc empâtées, éventuellement
- mélanger les particules d'oxyde de titane empâtées et les particules d'oxyde de zinc empâtées, afin d'obtenir une pâte destinée à être incorporée dans ladite composition.

10. Procédé selon la revendication 9, caractérisé par le fait que l'huile et/ou l'ester et/ou l'alcool gras et/ou l'éther d'empâtage des particules d'oxyde de titane et l'huile et/ou l'ester et/ou l'alcool gras et/ou l'éther d'empâtage des particules d'oxyde de zinc sont sélectionnés indépendamment l'un de l'autre, afin d'obtenir :

- un point de mouillage des particules d'oxyde de titane empâtées et un point de mouillage des particules d'oxyde de zinc empâtées environ inférieurs à 5, et
- un point de fluidité des particules d'oxyde de titane empâtées et un point de fluidité des particules d'oxyde de zinc empâtées environ inférieurs à 30.

11. Procédé selon l'une quelconque des revendications 9 ou 10, caractérisé par le fait que la composition se présente sous la forme d'une

émulsion eau dans huile, en particulier une émulsion eau dans huile à base de silicone.

12. Utilisation cosmétique d'une composition écran-solaire selon l'une quelconque des revendications 1 à 8, pour la protection de la peau
5 contre tous les effets des radiations solaires UV B et UV A à court ou à long terme.

13. Utilisation d'une composition écran-solaire selon l'une quelconque des revendications 1 à 8, pour la fabrication de médicaments destinés à être utilisés pour des traitements dermatologiques d'affections
10 telles que la Lucite Estivale Bénigne (L.E.B.).

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No
PCT/FR 96/00393

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
IPC 6 A61K7/42

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
IPC 6 A61K

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	EP,A,0 535 972 (TIOXIDE SPECIALITIES LIMITED) 7 April 1993 cited in the application see the whole document ---	1,2,4-7, 9-11
X	EP,A,0 433 086 (JOHNSON & JOHNSON CONSUMER PRODUCTS INC.) 19 June 1991 see the whole document ---	1,2
A	GB,A,2 184 356 (KAO CORPORATION) 24 June 1987 see the whole document ---	1,2
A	WO,A,90 11067 (THE BOOTS COMPANY PLC) 4 October 1990 see the whole document ---	1
-/-		

☒ Further documents are listed in the continuation of box C.

☒ Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents :

- *A* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- *E* earlier document but published on or after the international filing date
- *L* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- *O* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- *P* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- *T* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- *X* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- *Y* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
- *&* document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

19 June 1996

Date of mailing of the international search report

04. 07. 96

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+ 31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax (+ 31-70) 340-3016

Authorized officer

Couckuyt, P

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No
PCT/FR 96/00393

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	EP,A,0 456 460 (UNILEVER PLC) 13 November 1991 cited in the application see the whole document -----	1

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/FR 96/00393

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
EP-A-535972	07-04-93	AU-B- 655070	01-12-94
		AU-B- 2455092	08-04-93
		CA-A- 2078594	05-04-93
		DE-D- 69201934	11-05-95
		DE-T- 69201934	03-08-95
		ES-T- 2070594	01-06-95
		GB-A,B 2260130	07-04-93
		JP-A- 5201844	10-08-93
		ZA-A- 9207378	26-04-93
EP-A-433086	19-06-91	AU-B- 631704	03-12-92
		AU-B- 6803990	20-06-91
		CA-A- 2032201	16-06-91
		DE-D- 69025570	04-04-96
		ES-T- 2084011	01-05-96
		JP-A- 3279323	10-12-91
		US-A- 5340567	23-08-94
GB-A-2184356	24-06-87	DE-A- 3642794	19-06-87
		FR-A,B 2591480	19-06-87
		JP-A- 62228006	06-10-87
		US-A- 5032390	16-07-91
WO-A-9011067	04-10-90	AU-B- 625921	16-07-92
		AU-B- 5265790	22-10-90
		DE-T- 69002454	18-11-93
		EP-A,B 0463030	02-01-92
		ES-T- 2058897	01-11-94
		JP-T- 4504116	23-07-92
EP-A-456460	13-11-91	IN-A- 172457	14-08-93
		AU-B- 636029	08-04-93
		AU-B- 7640791	14-11-91
		CA-A- 2041961	11-11-91
		DE-D- 69101734	26-05-94
		DE-T- 69101734	04-08-94
		ES-T- 2052333	01-07-94
		GB-A,B 2243781	13-11-91
		JP-A- 6016527	25-01-94
		JP-B- 7037375	26-04-95

Information on patent family members

PCT/FR 96/00393

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
EP-A-456460		US-A- 5188831	23-02-93

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Der : Internationale No
PC1/FR 96/00393

A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE
CIB 6 A61K7/42

Selon la classification internationale des brevets (CIB) ou à la fois selon la classification nationale et la CIB

B. DOMAINES SUR LESQUELS LA RECHERCHE A PORTE

Documentation minimale consultée (système de classification suivi des symboles de classement)

CIB 6 A61K

Documentation consultée autre que la documentation minimale dans la mesure où ces documents relèvent des domaines sur lesquels a porté la recherche

Base de données électronique consultée au cours de la recherche internationale (nom de la base de données, et si cela est réalisable, termes de recherche utilisés)

C. DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS

Catégorie *	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
X	EP,A,0 535 972 (TIOXIDE SPECIALITIES LIMITED) 7 Avril 1993 cité dans la demande voir le document en entier ---	1,2,4-7, 9-11
X	EP,A,0 433 086 (JOHNSON & JOHNSON CONSUMER PRODUCTS INC.) 19 Juin 1991 voir le document en entier ---	1,2
A	GB,A,2 184 356 (KAO CORPORATION) 24 Juin 1987 voir le document en entier ---	1,2
A	WO,A,90 11067 (THE BOOTS COMPANY PLC) 4 Octobre 1990 voir le document en entier ---	1
-/-		

☒ Voir la suite du cadre C pour la fin de la liste des documents

☒ Les documents de familles de brevets sont indiqués en annexe

* Catégories spéciales de documents cités:

- "A" document définissant l'état général de la technique, non considéré comme particulièrement pertinent
- "E" document antérieur, mais publié à la date de dépôt international ou après cette date
- "L" document pouvant jeter un doute sur une revendication de priorité ou cité pour déterminer la date de publication d'une autre citation ou pour une raison spéciale (telle qu'indiquée)
- "O" document se référant à une divulgation orale, à un usage, à une exposition ou tous autres moyens
- "P" document publié avant la date de dépôt international, mais postérieurement à la date de priorité revendiquée

- "T" document ultérieur publié après la date de dépôt international ou la date de priorité et n'appartenant pas à l'état de la technique pertinent, mais cité pour comprendre le principe ou la théorie constituant la base de l'invention
- "X" document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme nouvelle ou comme impliquant une activité inventive par rapport au document considéré isolément
- "Y" document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme impliquant une activité inventive lorsque le document est associé à un ou plusieurs autres documents de même nature, cette combinaison étant évidente pour une personne du métier
- "&" document qui fait partie de la même famille de brevets

Date à laquelle la recherche internationale a été effectivement achevée

19 Juin 1996

Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale

04.07.96

Nom et adresse postale de l'administration chargée de la recherche internationale
Office Européen des Brevets, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tél. (+ 31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+ 31-70) 340-3016

Fonctionnaire autorisé

Couckuyt, P

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

De l'Internationale No
PCT/FR 96/00393

C.(suite) DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS

Catégorie	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
A	<p>EP,A,0 456 460 (UNILEVER PLC) 13 Novembre 1991 cité dans la demande voir le document en entier -----</p>	1

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Renseignements relatifs aux membres de familles de brevets

De l'Organisation Internationale No

PCT/FR 96/00393

Document brevet cité au rapport de recherche	Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
EP-A-535972	07-04-93	AU-B- 655070	01-12-94
		AU-B- 2455092	08-04-93
		CA-A- 2078594	05-04-93
		DE-D- 69201934	11-05-95
		DE-T- 69201934	03-08-95
		ES-T- 2070594	01-06-95
		GB-A, B 2260130	07-04-93
		JP-A- 5201844	10-08-93
		ZA-A- 9207378	26-04-93
EP-A-433086	19-06-91	AU-B- 631704	03-12-92
		AU-B- 6803990	20-06-91
		CA-A- 2032201	16-06-91
		DE-D- 69025570	04-04-96
		ES-T- 2084011	01-05-96
		JP-A- 3279323	10-12-91
		US-A- 5340567	23-08-94
GB-A-2184356	24-06-87	DE-A- 3642794	19-06-87
		FR-A, B 2591480	19-06-87
		JP-A- 62228006	06-10-87
		US-A- 5032390	16-07-91
WO-A-9011067	04-10-90	AU-B- 625921	16-07-92
		AU-B- 5265790	22-10-90
		DE-T- 69002454	18-11-93
		EP-A, B 0463030	02-01-92
		ES-T- 2058897	01-11-94
		JP-T- 4504116	23-07-92
EP-A-456460	13-11-91	IN-A- 172457	14-08-93
		AU-B- 636029	08-04-93
		AU-B- 7640791	14-11-91
		CA-A- 2041961	11-11-91
		DE-D- 69101734	26-05-94
		DE-T- 69101734	04-08-94
		ES-T- 2052333	01-07-94
		GB-A, B 2243781	13-11-91
		JP-A- 6016527	25-01-94
		JP-B- 7037375	26-04-95

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Renseignements relatifs aux membres de familles de brevets

D. de Internationale No

PCT/FR 96/00393

Document brevet cité au rapport de recherche	Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
EP-A-456460		US-A- 5188831	23-02-93